

VELEUČILIŠTE U POŽEGI



LANA KELNERIĆ, 1544/16

UTJECAJ MIKROVALNOG ZAGRIJAVANJA I ANTIOKSIDANSA NA ODRŽIVOST ULJA KONOPLJE SORTE *FINOLA*

ZAVRŠNI RAD

Požega, 2019. godine

VELEUČILIŠTE U POŽEGI

POLJOPRIVREDNI ODJEL

PREDDIPLOMSKI STRUČNI STUDI PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

**UTJECAJ MIKROVALNOG ZAGRIJAVANJA I
ANTIOKSIDANSA NA ODRŽIVOST ULJA KONOPLJE
SORTE *FINOLA***

ZAVRŠNI RAD

IZ KOLEGIJA TEHNOLOGIJA ULJA I MASTI

MENTOR: prof. dr. sc. Tihomir Moslavac

STUDENT: Lana Kelnerić

Matični broj studenta: 1544/16

Požega, 2019. godine

SAŽETAK:

Mikrovalno zagrijavanje je široko primjenjiva i veoma moderna metoda koja se koristi u pripremi hrane. U ovom radu istraživao je utjecaj mikrovalnog zagrijavanja, dodatka antioksidansa i sinergista na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja konoplje. Od prirodnih antioksidanasa korišteni su ekstrakt ružmarina, ekstrakt kadulje, sintetski antioksidans BHA te sinergist limunska kiselina. Uzorci ulja zagrijavani su u mikrovalnoj pećnici kod konstantne snage u različitom vremenskom periodu. Također su uzorci zagrijavani kod različite snage uređaja i konstantnom vremenskom periodu. Rezultati ispitivanja prikazani su vrijednostima peroksidnog broja koji predstavlja stupanj oksidacijskog kvarenja ulja. Rezultati pokazuju da mikrovalnim zagrijavanjem ulja u vremenu 10-50 minuta dolazi do porasta temperature i peroksidnog broja ulja. Najveća stabilnost ulja konoplje postignuta je kombinacijom ekstrakta ružmarina i sinergista limunske kiseline.

Ključne riječi: hladno prešano ulje konoplje, mikrovalno zagrijavanje, oksidacijska stabilnost, antioksidansi, sinergisti.

Summary:

Microwave heating is a widely-applicable and quite modern method used in food preparation. In this thesis, we research the influence of microwave heating, addition of antioxidants and synergists on oxidation stability of cold pressed hemp oil. Natural antioxidants used are rosemary extract, sage extract, synthetic antioxidant of BHA and citric acid synergist. Samples of oil were heated in a microwave oven under constant power in a different time period. Samples were also heated under different power in a constant time period. Test results are presented in peroxide values which represent the rancidification of oil. The results show that by using microwave heating in a time period of 10 - 50 minutes, temperature and peroxide value of oil rises. The greatest stability of hemp oil was achieved by a combination of rosemary extract and citric acid synergist.

Keywords: cold pressed hemp oil, microwave heating, oxidative stability, antioxidants, synergists.

SADRŽAJ

| | |
|--|-----------|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. PREGLED LITERATURE | 2 |
| 2.1. Jestiva biljna ulja..... | 2 |
| 2.1.1. Sastav ulja i masti..... | 2 |
| 2.1.2. Konoplja | 5 |
| 2.2. Vrste kvarenja biljnih ulja | 8 |
| 2.3. Antioksidansi | 11 |
| 2.3.1. Sinergisti..... | 12 |
| 2.4. Održivost ili oksidacijska stabilnost biljnih ulja | 13 |
| 2.5. Mikrovalno zagrijavanje..... | 13 |
| 3. MATERIJALI I METODE | 14 |
| 3.1. Zadatak | 14 |
| 3.2. Materijali i metode rada | 14 |
| 3.2.1. Materijali..... | 14 |
| 3.2.2. Metode rada | 17 |
| 3.2.2.1. Određivanje parametara kvalitete ulja | 17 |
| 3.2.2.2. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja..... | 20 |
| 4. REZULTATI | 22 |
| 5. RASPRAVA | 25 |
| 6. ZAKLJUČCI | 27 |
| 7. LITERATURA | 28 |

1. UVOD

Konoplja (*Cannabis sativa* L.) jednogodišnja je zeljasta biljka čije se sjeme koristi za proizvodnju ulja. Razlikujemo konoplju s visokim udjelom tetrahidrokanabinola THC (2-6% THC), konoplju s manjim udjelom THC te konoplju za uzgoj vlakana (manje od 0,25% THC). Konoplja s udjelom THC manjim od 1% predstavlja industrijsku konoplju, čija je upotreba u potpunosti legalna te se uzgaja diljem svijeta. Sadržaj ulja u sjemenu konoplje varira i kreće se od 30-50% (Chen i sur., 2012; Oomah i sur., 2002; Sacilik i sur., 2003; Schuster, 1993).

Ulja i masti pripadaju grupi spojeva koji se nazivaju lipidima. Prirodne su tvari biljnog ili životinjskog porijekla te se sastoje, uz manji broj pratioca, od triglicerida, masnih kiselina i negliceridnih sastojaka. Nazivi „ulja“ i „masti“ primjenjuju se na te proizvode prema agregatnom stanju. Sve masti koje su pri 20 °C u tekućem stanju nazivaju se „uljima“ i obrnuto sve masti koje su pri toj temperaturi krute nazivamo „mastima“. Naziv „masti“ u širem smislu zajednički je za „ulja“ i „masti“ (Rac, 1964).

Najčešća nepoželjna pojava koja se može javiti u biljnim uljima je oksidacijsko kvarenje, koje ustvari predstavlja proces oksidacije ugljikovodikovog lanca masne kiseline. Kako bi se to spriječilo, često se u ulja dodaju razni aditivi u manjim količinama, koji održavaju stabilnost ulja kojem se dodaju (Lelas, 2008).

Cilj ovog istraživanja je prikazati utjecaj mikrovalnog zagrijavanja i dodatka antioksidanasa na održivost hladno prešanog konopljinog ulja.

2. PREGLED LITERATURE

2.1. Jestiva biljna ulja

Ulja su proizvodi koji se dobivaju iz sjemenki ili plodova biljaka, sastoje se od triglicerida, masnih kiselina, a mogu sadržavati i neznatne količine drugih sastojaka kao što su fosfolipidi, voskovi, neosapunjive tvari, mono- i digliceridi i slobodne masne kiseline (Pravilnik o jestivim uljima i mastima, NN 11/2019).

Jestiva biljna ulja pripadaju skupini prehrambenih proizvoda složenog sastava te različite uporabne vrijednosti i fizikalno-kemijskih svojstava. U proizvodnji se dobivaju tehnološkim postupcima: čišćenjem, sušenjem, ljuštenjem, mljevenjem, prešanjem ili ekstrakcijom ulja s organskim otapalima iz jedne ili više uljarica. Ovisno o tehnološkim uvjetima proizvodnje i vrsti sirovina iz kojih se dobivaju, jestiva biljna ulja stavljaju se u promet kao rafinirana, djevičanska (nerafinirana) biljna ulja, mješavine biljnih ulja te hladno prešana ulja s naznakom sirovine (Matosović, 2006).

Najznačajnije biljne sirovine koje se koriste za proizvodnju ulja su suncokret, maslina, soja, uljana repica, uljana palma, kokosova palma, kikiriki, kukuruz, pamuk, sezam i lan. Osim njih, mogu se koristiti i neke druge sirovine koje su manje zastupljene u proizvodnji ulja, a to su badem, orah, lješnjak, mak, konoplja, gorušica, koštice grožđa, šafranika, ricinus i dr. (Čorbo, 2008).

U proizvodnji gotove hrane nije svejedno da li se koriste ulja u tekućem stanju ili čvrste masti. Za proizvodnju emulzija majoneza i preljeva za salate obavezno se koriste biljna ulja (suncokretovo, ulje kukuruznih klica itd.). Biljna ulja u tekućem stanju mogu se koristiti i u proizvodnji dijetalne hrane kao i dodatak kod proizvodnje dječje hrane. S druge strane, biljna ulja se ne preporučaju kod proizvoda namijenjenih termičkoj obradi. U ovom se slučaju koriste čvrste masti zbog znatno veće kemijske stabilnosti (Gugušević- Đaković, 1989).

Kao naziv proizvoda, na deklaraciji za jestiva biljna ulja navodi se samo „jestivo biljno ulje“ i trgovački naziv ako ga proizvod ima.

2.1.1. Sastav ulja i masti

Sastav ulja i masti prvi otkriva M.E. Chevreul. On je utvrdio da ulja i masti pripadaju grupi spojeva koji imaju zajednički naziv lipidi (grč. lipos- mast), a otapaju se u heksanu.

Lipidi u prirodi mogu biti kemijski srodni, ali ih ima i različite kemijske strukture. Mnogi kao glavnu komponentu sadržavaju dugolančane masne kiseline. Zajedničko im je da su netopljivi u vodi, a da se otapaju u organskim otapalima (Noller, 1972.; Rac, 1964).

Lipidi se prema Deuel-u (1951.) dijele u tri grupe:

1. Jednostavni lipidi: masti, voskovi,
2. Složeni lipidi: fosfolipidi (lecitin, kefalin, glikolipidi, aminolipidi, sulfolipidi),
3. Derivati lipida: masne kiseline, masni alkoholi, aldehidi, ketoni, steroli (zoosteroli, fitosteroli), ugljikovodici, vitamini A, D, E, K itd.

Masti i ulja su u vodi netopljive tvari biljnog i životinjskog podrijetla, trigliceridi tj. esteri masnih kiselina i alkohola glicerola koji sadrže manje količine (1-2%) negliceridnih komponenata koje se ne saponificiraju s alkalijama.

Sastav ulja i masti:

1. Trigliceridi,
2. Masne kiseline,
3. Negliceridni sastojci.

Trigliceridi (triacilgliceroli)

U biljnim uljima masne kiseline zastupljene su od 84 do 98% i one predstavljaju veći dio triacilglicerola, a ostatak čine neosapunjivi materijali. Triacilgliceroli su esteri masnih kiselina i trovalentnog alkohola glicerola. Prema broju vezanih masnih kiselina na glicerol nastaju monoacilglicerol, diacilglicerol i triacilglicerol. U mastima trigliceridi nastaju kondenzacijom jedne molekule glicerola s tri molekule masnih kiselina, uz izdvajanje tri molekule vode. Ako su sve tri masne kiseline jednake u molekuli triglicerida onda se oni nazivaju jednostavni, a ako su različite nazivaju se mješoviti trigliceridi. Ovisno o sadržaju masnih kiselina mogu se pojaviti dva ili tri različita izomera. Ako su u trigliceridima zastupljene dvije masne kiseline, javljaju se samo dva izomera α -oleo-distearin i β -stearo-diolein. Mješoviti trigliceridi s kiselinskim radikalima stearinske, palmitinske i oleinske kiseline imaju izomere u obliku β -stearo-oleo-palmitin, β -palmito-oleo-stearin i β -oleo-palmito-stearin (Čorbo, 2008).

Masne kiseline

Masne kiseline čine 84% do 96% ukupne molekularne mase triacilglicerola. Ujedno su i reaktivni dio molekule, pa je poznavanje kemijskih i fizikalnih svojstava masnih kiselina bitno za poznavanje svojstava masti. U prirodi ih ima više od 150. Po kemijskom sastavu čine niz monokarboksilnih kiselina koje su u prirodnim masnoćama vezane od onih koje u molekuli imaju 4 ugljikova (C) atoma do onih koje u molekuli imaju i 22 i više ugljikova (C) atoma. Ovisno o zasićenosti veze ugljika s drugim atomima dijele se na zasićene, jednostruko nezasićene i višestruko nezasićene masne kiseline (Lelas, 2008; Šimundić, 2008).

Zasićene masne kiseline su one čiji su ugljikovi atomi u molekuli vezani međusobno za druge atome s jednom valencijom. Jednostruko nezasićene masne kiseline su one koje u lancu ugljikovih atoma posjeduju jednu dvostruku vezu na atomu ugljika u molekuli, a višestruko nezasićene masne kiseline u lancu ugljikovih atoma posjeduju dvije ili više dvostrukih veza. Masne kiseline koje u lancu posjeduju do 10 C atoma topljive su u vodi i nazivaju se niže masne kiseline, a one koje u lancu posjeduju više od 10 C atoma nisu topljive u vodi i nazivaju se više masne kiseline. Prema svojstvima u namirnicama zasićene masne kiseline se bitno razlikuju od nezasićenih. Nezasićene masne kiseline se lakše otapaju, specifična težina im je niža, točka taljenja je niža i lakše su podložne kemijskim promjenama.

Nezasićene masne kiseline s 2 i više dvostrukih veza nazivaju se esencijalne masne kiseline. Ljudski organizam ih ne može sam sintetizirati nego ih mora dobiti gotove u hrani. U esencijalne masne kiseline pripadaju linolna, linolenska i arahidonska kiselina. U prirodi se nalaze u uljima, dok su zasićene prisutne u životinjskim mastima u većim udjelima. Višestruko nezasićene masne kiseline dijele se na omega-6 i omega-3 grupu. Omega-6 grupi pripadaju linolna i arahidonska kiselina. Organizam čovjeka može i sam sintetizirati arahidonsku iz linolne kiseline. Nutricionisti za zdravu prehranu preporučuju da bi linolna kiselina trebala osiguravati oko 2% unijete dnevne energije. Omega-3 grupi pripadaju linolenska kiselina i njezini derivati. Od derivata posebno su značajne eikosapentaenska (20:5 ili EPA) i dokosaheksaenska (22:6 ili DHA) masna kiselina. Omega-3 masne kiseline u prehrani snižavaju razinu masnoće u krvi, snižavaju razinu kolesterola u krvi, igraju važnu ulogu u mehanizmu grušanja krvi, pospješuju staničnu obranu tkiva kod upalnih procesa i imaju izrazito profilaktičko djelovanje kod mnogih kroničnih degenerativnih oboljenja suvremenog čovjeka (Šimundić, 2008).

Negliceridni sastojci

U ovu grupu spadaju svi lipidni sastojci koji nisu trigliceridi ili masne kiseline, dakle složeni lipidi. Njihov udio u prirodnim uljima i mastima je 1 - 2%, izuzetak su samo neka biljna ulja (ulje soje i ulje pamuka) čiji je udio od 2% do 3,5 - 4%. Negliceridni sastojci su karotenoidi, liposolubilni vitamini, tokoferoli, steroli, fosfatidi, pigmenti, voskovi, glikozidi, ugljikovodici, masni alkoholi, aldehidi i ketoni te tragovi metala. Neki dolaze u svim uljima i mastima (tokoferoli, steroli, fosfolipidi), a neki su karakteristični za pojedina ulja (sezamol u sezamovom ulju, vitamin A, D u ulju jetre riba i maslacu). Mogu biti vrlo poželjni (liposolubilni vitamini, karoteni, tokoferoli); neutralni (steroli) te vrlo nepoželjni (tragovi metala, voskovi...) jer umanjuju kvalitetu ulja (Čorbo, 2008.; Swern, 1972; Šimundić, 2008).

2.1.2. Konoplja

Konoplja (*Cannabis sativa* L.) jednogodišnja je zeljasta biljka čiji je uzgoj prvenstveno za dobivanje vlakana (tekstilna konoplja), a zrno za proizvodnju ulja (Jevtić, 1986). Jedna je od najvažnijih industrijskih biljaka za koju je moguće da su je ljudi uzgajali dulje nego bilo koju drugu biljku. Uzgajala se za vlakna, lijek, opijenost barem 12000 godina, od kraja posljednjeg ledenog doba. Pretpostavlja se da se biljka konoplje prvi put pojavila prije otprilike 36 milijuna godina u srednjoj Aziji, blizu gorja Altaja gdje se sastaju Sibir, Mongolija i Kazahstan. U altajskoj regiji pronađeni su ljudski ostaci stari četrdeset tisuća godina, tako da su biljke konoplje koje su rasle uz obale rijeka toga područja vjerojatno prvi put privukle čovjekovu pozornost kao izvor hrane (Backes, 2016; Mandekić, 1946).

Genetski dokazi podupiru argument da se konoplja vjerojatno podijelila na dvije vrste: industrijsku (*sativa*) i indijsku (*indica*) (Backes, 2016). Postoji nekoliko sorti konoplje, za koje mnogi stručnjaci kažu da su samo odlike obične konoplje. Konoplju možemo podijeliti u dva oblika (skupine).

U prvi oblik (skupinu) spadaju:

1. Rana sjeverna konoplja,
2. Srednje ruska konoplja,
3. Talijanska konoplja,
4. Primorska konoplja,
5. Japanska konoplja,
6. Američka konoplja,

7. Hašišna konoplja,
8. Divlja konoplja.

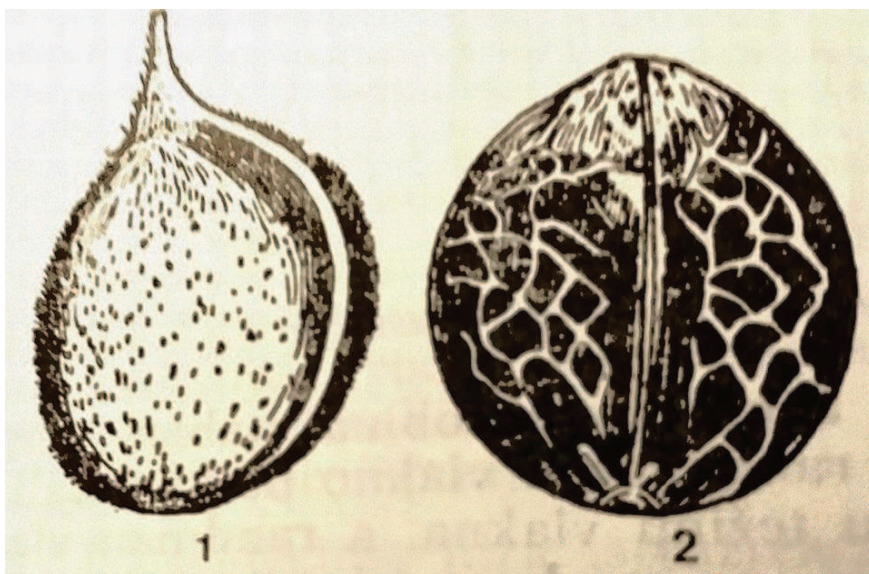
U drugu skupinu spadaju Indijska konoplja i naša konoplja (Jevtić, 1986).

Prema botaničkoj klasifikaciji konoplja pripada porodici *Cannabinaceae* i rodu *Cannabis sativa* L. koja ima više varijeteta: *Cannabis sativa* var. *Vulgaris* (obična konoplja); *Cannabis sativa* var. *Indica* Lam (indijska konoplja); *Cannabis sativa* var. *Indica* Lam. Subvar. *gigantea* (divovska konoplja) i *Cannabis sativa* var. *Ruderalis* Janisch (divlja konoplja) (Butorac, 2009).

Porodica *Cannabaceae* sastoji se od cvjetnjača koje potječu iz umjerenih regija sjeverne zemljine polutke. Osim konoplje, porodica *Cannabaceae* uključuje dvije vrste hmelja, čiji se ženski cvjetovi koriste za proizvodnju piva. Nedavno je porodica *Cannabaceae* proširena, pa uključuje 70 vrsta stabala koprivica, za koje se prije smatralo da pripadaju srodnoj porodici *Ulmaceae*, koja također uključuje stabla brijesta (Backes, 2016).

Botanička svojstva konoplje

Konoplja je jednogodišnja biljka s uspravnom, gore razgranatom stabljikom. Nasuprot su listovi na dugim peteljka prstasto sastavljeni od 5 do 9 listova, koji su lancetasti, oštro i krupno pilasti, a odozdo kao i stabljika hrapavi. Zelenkasti se cvjetovi pojave u kasno ljeto i dvodomni su, tj. muški su cvjetovi na jednoj biljci a ženski na drugoj. Muške biljke ranije dozrijevaju od ženskih (Mandekić, 1946). Konoplja je vjerojatno razvila dva spola da bi poduprla širu genetsku raznolikost. Molekularni genetski markeri pronađeni su unutar konoplje, što znači da se spol biljke može odrediti prije nego se pojave bilo koji vidljivi znakovi (Backes, 2016). U prirodnim populacijama susreću se pojedini primjeri jednodomnih biljaka sa prepoznatljivim spolovima. Danas ima već nekoliko sorti jednodomne konoplje, koja je sve rasprostranjenija u proizvodnji. Plod konoplje je dvokrilni orašac, okruglo- jajastog oblika. Obavijen je omotačem (perikarpom) koji je tvrd i mehanički štiti sjeme. Površina ploda je glatka, sjajna, tamno-zelene do srebrno sive boje sa crnim mozaikom. Boja ploda nije stalna već je plod mozaično šaren, a boje se slijevaju jedna u drugu. Pretežna nijansa je zelenkasto - crna ili siva. Sjeme u potpunosti ispunjava sadržaj ploda. Dok je na stablu, plod je obavijen zelenim omotačem (Jevtić, 1986).



Slika 1. Plod konoplje: 1. sa perikarpom, 2. bez perikarpa (Mandekić, 1946)

Sjemenke konoplje sadržavaju sve esencijalne aminokiseline, priličan udio esencijalnih masnih kiselina, kao i visoke razine magnezija, željeza i kalija. Prerađuju se u različite oblike, uključujući brašno, mlijeko i ulje od konoplje (Backes, 2016).

Konopljino sjeme sadrži do 35% ulja, koje se najvećim dijelom izdvaja (28%) mehaničkim putem. Konopljino ulje po boji i okusu pripada uljima najbolje kvalitete (maslinovo, repičino i dr.) i može se koristiti u prehrambenoj industriji te za dobivanje pogače i ljekovitih sredstava.

Ulje konoplje spada u grupu lakosušivih ulja. Prisustvo nezasićenih masnih kiselina omogućava njegovu primjenu za izradu uljane boje. Jodni broj konopljinog ulja se kreće u granicama 140-167, a u prosjeku 159. Iz 100 kg sjemeni konoplje dobiva se oko 65 kg uljanih pogača (Jevtić, 1986).

Tablica 1. Sadržaj tvari u sjemenu konoplje i u konopljinim pogačama (Jevtić, 1986)

| Sastav | Sjemenka | Pogača |
|---------------------------------|----------|--------|
| Suha tvar | 91,08% | 88,06% |
| Bjelančevine | 18,23% | 30,59% |
| Masti | 32,58% | 9,79% |
| Nedušične ekstraktivne Tvari | 21,06% | 19,10% |
| Sirova vlakna | 14,97% | 20,52% |
| Pepeo | 4,24% | 7,97% |

Ulje od konoplje koristi se svaki dan kao začim i/ili dodatak slanim i slatkim jelima:

- salatama, majonezama, umacima, marinadama, juhama,
- namazima i kremama,
- frappe-ima,
- s kruhom, pecivom i ostalim pekarskim proizvodima,
- u kolačima i slasticama, desertima.

Ne smije se kuhati jer kuhanjem gubi nutritivna svojstva. Svjetlo zelene je boje, orašastog okusa i mirisa. Preporučena dnevna količina ulja konoplje je 2 jušne žličice. Mora se čuvati na hladnom, tamnom i suhom mjestu na odgovarajućoj temperaturi (Nutrioil, url).

2.2. Vrste kvarenja biljnih ulja

Kvarenje ulja i masti najčešće je posljedica oksidacijskih procesa koji se mogu zbivati tijekom procesiranja i skladištenja prehrambenih proizvoda. To se odražava u njihovim lošim senzorskim i nutritivnim svojstvima zbog čega na kraju postaju neprihvatljivi za prehranu. Oksidacijom ulja gubi se i jedan dio biološki aktivnih spojeva kao što su esencijalne masne kiseline, vitamini i prirodni antioksidansi.

Postoje dvije grupe kvarenja:

1. Enzimski i mikrobiološki procesi,
2. Kemijske reakcije.

U enzimске i mikrobiološke procese ubrajaju se:

- a) Hidrolitička razgradnja,
- b) Beta- keto oksidacija.

U kemijske reakcije ubrajaju se:

- a) Autooksidacija,
- b) Termooksidacijske promjene,
- c) Reverzija

Hidrolitička razgradnja

U prisutnosti vode i lipolitičkih enzima nastaje kiselost ulja, što je posljedica razgradnje triacilglicerola i nastajanja slobodnih masnih kiselina (SMK). Pri tome može doći do oslobađanja jedne, dvije ili u krajnjem slučaju sve tri masne kiseline vezane na glicerol, pa uza slobodne masne kiseline nastaju i monoacilgliceroli, diacilgliceroli i glicerol. Iako SMK nisu štetne za zdravlje ljudi, njihov je povišeni udio u ulju ipak nepoželjan. Mogu uzrokovati koroziju metalnih dijelova strojeva i prelazak iona metala u ulje, čime se smanjuje oksidacijska stabilnost ulja. Osim toga, slobodnom karboksilnom skupinom ubrzavaju razgradnju hidroperoksida, što objašnjava njihovo proooksidativno djelovanje. Do te vrste kvarenja dolazi još u sjemenkama ili plodovima, maslinovu ulju ako nije pravodobno odvojena biljna (vegetabilna) voda, maslacu i drugim proizvodima koji uz masti sadržavaju vodu i lipolitičke enzime (Lelas, 2008).

Beta- keto oksidacija

Zasićene masne kiseline su relativno inertne i na njih djeluje kisik samo pod vrlo ostrim uvjetima ili biološkom katalizom. U tom slučaju se kisik gotovo redovito veže na C-3 tj. β -položaj, pa tu reakciju nazivamo β -oksidacijom. Do β -oksidacije masti dolazi rijetko pri normalnim uvjetima, a uzrokuju je mikroorganizmi ili enzimi, i to onda kad masti nisu čiste ili su dio neke namirnice koja uz masti sadržava vodu i druge tvari koje služe kao hranjivi supstrat mikroorganizmima. Primarni produkti β -oksidacije su β -keto kiseline, a sekundarni metil ketoni. Prisutnost vrlo malog udjela metil ketona daje mastima neugodan miris užeglosti, svojstven za tu vrstu kvarenja. U prisutnosti vode mogu iz β -keto kiselina nastati dvije masne kiseline kraćeg lanca. Sprječavanje β -oksidacije postiže se pasterizacijom, sterilizacijom, prilagodbom pH-sredine ili dodavanjem nekih konzervansa proizvodima koji naginju toj vrsti kvarenja (Lelas, 2008).

Autooksidacija

Smatra se da je autooksidacija najčešći oblik kvarenja čistih ulja i masti. Zbiva se na dvostrukim vezama nezasićenih masnih kiselina pa će brzina oksidacije nekog ulja u znatnoj mjeri ovisiti o udjelu višestruko nezasićenih masnih kiselina. Tako je odnos brzine oksidacije arahidonske (20:4), linolenske (18:3), linolne (18:2) i oleinske kiseline (18:1) približno 40:20:10:1. Proces autooksidacije može biti u početku vrlo spor, ali nastali primarni produkti oksidacije djeluju katalitički i pospješuju daljnji tijek reakcije. Hidroperoksidi, primarni produkti autooksidacije relativno su nestabilni spojevi koji se razgrađuju u velik broj kompleksnih spojeva štetnih za zdravlje i odgovornih za neugodan okus i miris ulja. Mehanizam autooksidacije objašnjava se teorijom slobodnih radikala i zbiva se u tri faze: početak reakcije, tijek reakcije i završetak. U početnoj fazi kisik iz zraka reagira s masnim kiselinama pri čemu nastaju slobodni radikali, koji u sljedećoj fazi reagiraju s drugim masnim kiselinama ili kisikom iz zraka, stvarajući hidroperoksidi i nove slobodne radikale, pa uz ubrzavanje dolazi do lančane reakcije stvaranja primarnih produkata oksidacije i njihove razgradnje. U trećoj fazi slobodni radikali reagiraju međusobno, stvarajući polimere koji su inaktivni, pa se time završava proces stvaranja slobodnih radikala i povećava viskoznost ulja. To se događa kad više nema raspoloživih dvostrukih veza na masnim kiselinama ili raspoloživog kisika (Lelas, 2008).

Termooksidacijske promjene

U uvjetima industrijskog prženja hrane, kad je ulje izloženo i do 10 sati na dan visokoj temperaturi, prisutnost vodene pare iz namirnice (koja u prvoj fazi zagrijavanja može donekle štititi od oksidacije kisikom iz zraka), kontakt površine ulja sa zrakom i aeracija u dubljim slojevima uzrokuje složene kemijske i fizikalne promjene koje dovode do promjena organoleptičkih svojstava masti, smanjenja hranjive vrijednosti uzrokovane razgradnjom esencijalnih masnih kiselina i stvaranja velikog broja razgradnih produkata koji mogu biti štetni za zdravlje. Poslije određenog vremena zagrijavanja u ulju će se naći, osim produkata hidrolize (slobodne masne kiseline, monoacilgliceroli i diacilgliceroli) i oksidacije (hidroperoksidi i njihovi razgradni produkti) i produkti termooksidacije kao cikličke masne kiseline, dimeri i polimeri masnih kiselina i triacilglicerola, oksipolimeri i drugi hlapljivi i nehlapljivi spojevi, od kojih je do sada identificirano više od 400 (Lelas, 2008).

Reverzija

Početna faza autooksidacije masti u kojoj je količina produkata oksidacije tako malena da ne djeluje ni na senzorska svojstva ni na prehrambenu vrijednost masti, naziva se vrijeme indukcije (indukcijski period). Međutim kod nekih ulja već u vremenu indukcije produkti autooksidacije i u vrlo maloj količini daju mastima neugodan okus i miris. Ta se pojava naziva reverzijom okusa i mirisa, jer miris i okus podsjećaju na onaj koji je ulje imalo prije rafinacije. Reverzija je karakteristična za sojino i repičino ulje, a smatra se da je posljedica razgradnje linolenske kiseline (Lelas, 2008).

2.3. Antioksidansi

Trajnost biljnih ulja se može produžiti dodatkom antioksidansa. Antioksidansi su tvari koje usporavaju promjene na hrani, produljuju trajnost hrane štiteći je od kvarenja uzrokovanog oksidacijom, kao što je ranjetljivost masti i promjena boje (Uredba br. 1333/2008).

Antioksidansi su aditivi određenog kemijskog sastava koji sprječavaju oksidativne promjene u uljima i mastima, odnosno prehrambenim proizvodima koji sadrže masti i ulja. Dodani određenim proizvodima, bitno ne utječu na organoleptička svojstva tih proizvoda (Šimundić, 2008).

Postoje prirodni i sintetski antioksidansi. Prirodni kao i sintetski antioksidansi koji se primjenjuju u prehrambene svrhe su aromatski fenolni spojevi, koji prepuštaju svoj vodik slobodnom aktiviranom radikalu peroksida, prekidaju lančanu reakciju i time usporavaju proces autooksidacije. Važno je antioksidans dodati svježoj masti niskoga peroksidnog broja, jer naknadno dodani antioksidans u već oksidiranu mast ne može zaustaviti reakciju (Lelas, 2008). Sintetski antioksidansi su jeftiniji od prirodnih, no za prirodne se smatra da su snažniji i efikasniji antioksidansi u odnosu na sintetske te zdravstveno sigurniji (Moslavac i sur., 2009).

Prirodni antioksidansi

Prirodni antioksidansi mogu biti iz prirodnih izvora kao što su taninske tvari, specijalno preparirano brašno zobi, nordihidrograharentna kiselina (NDCA), grupa tokoferola koji se nalaze u mastima i uljima kao prirodni sastojak (Šimundić, 2008). Najpoznatiji prirodni antioksidansi su tokoferoli koji su prisutni u svim biljnim uljima, ali s različitim udjelom i sastavom, zatim različiti fenolni spojevi najzastupljeniji u maslinovu ulju, koji osim na

stabilnost utječu i na senzorska svojstva tog ulja. Fosfolipidi, karoteni i fitosteroli prisutni u biljnim uljima također djeluju kao antioksidansi. Od ostalih prirodnih antioksidanasa treba istaknuti začinsko bilje, prvenstveno ono iz porodice *Lamiaceae* (Lelas, 2008).

Sintetski antioksidansi

Sintetski antioksidansi dobiju se na umjetan način, a to su uglavnom fenolni spojevi, kao što su: galati, propilgalat (PG), oktilgalat (OG), dodecilgalat (DG), etilgalat (EG) i butil hidroksianisol poznat kao (BHA) (Šimundić, 2008).

Sintetski antioksidansi spadaju u grupu prehrambenih aditiva pa je njihov dodatak zakonski uređen posebnim pravilnicima i ne smije prelaziti 0,01% odnosno 0,02% računato na masu ulja ili masti (Lelas, 2008).

Mehanizam djelovanja antioksidansa u biljnim uljima i mastima objašnjava se na sljedeći način. Peroksidi u mastima nastaju kada se bar jedna od molekula masnih kiselina u mastima aktivira apsorpcijom svjetlosne energije. Međutim, postoje spojevi koji, ako se dodaju mastima, imaju sposobnost da prime svjetlosnu energiju prije triglicerida ili kisika, za koje je poznato da su partneri u postupku autooksidacije masti. Na ovaj način se dodavanjem u malim količinama ovakvih aktivnih tvari mijenja pravac kemijske reakcije, pa se tako sprječava ili usporava oksidacija ulja i masti (Šimundić, 2008).

2.3.1. Sinergisti

Sinergisti su aditivi određenog kemijskog sastava koji, pod odgovarajućim uvjetima, pospješuju aktivnost antioksidanasa u prehrambenom proizvodu kome se dodaju, s tim da bitno ne utječu na organoleptička svojstva istog proizvoda (Šimundić, 2008).

Sinergisti koji se najviše upotrebljavaju uz antioksidanse su: limunska, askorbinska i octena kiselina i askorбил palmitat čiji je dodatak uređen zakonskim propisima. Obično se uz antioksidans dodaje još 0,005-0,02% nekog sinergista. Mehanizam djelovanja sinergista nije još potpuno objašnjen. Najčešće se navodi da sinergisti reduciraju antioksidans dajući mu H-atom, pa produžuju vrijeme njegova djelovanja ili se vežu s tragovima metala i isključuju njihovo prooksidacijsko djelovanje na proces autooksidacije (Lelas, 2008).

Antioksidansi mogu međusobno djelovati kao sinergisti pa se BHA može miješati s BHT i TBHQ ili propil-galatom (PG), što rezultira većim antioksidacijskim djelovanjem nego kad se koristi svaki antioksidans posebno. Osim miješanja antioksidansa međusobno, dodaju se

često uz antioksidanse i drugi spojevi koji djeluju kao sinergisti i produžuju djelovanje samog antioksidansa (Lelas, 2008).

2.4. Održivost ili oksidacijska stabilnost biljnih ulja

Oksidacijska stabilnost biljnih ulja i masti te njihovih proizvoda vrlo je važna sa zdravstvenog i ekonomskog aspekta i sve su veći zahtjevi i stroži zakonski propisi za kontrolu njihove kvalitete. Može se definirati kao vrijeme za koje se ulja mogu sačuvati od kvarenja. Stabilnost nekog ulja ovisi prvenstveno o sastavu masnih kiselina, ali i o udjelu sastojaka koji imaju antioksidacijsko djelovanje. Visoko kvalitetna ulja moraju imati uravnotežen sastav masnih kiselina i udjel izomernih trans-masnih kiselina i razgradnih produkata oksidacije mora biti što manji. Postoji nekoliko analitičkih metoda kojima se određuje održivost nekog biljnog ulja (Lelas, 2008; Dimić i Turkulov, 2000).

2.5. Mikrovalno zagrijavanje

Zagrijavanje hrane mikrovalovima uključuje u osnovi dva mehanizma: dielektrični i ionski. Voda u hrani je u pravilu glavni sastojak odgovoran za dielektrično zagrijavanje. Zbog svog dipolarnog karaktera molekule vode slijede električno polje povezano s elektromagnetskim zračenjem koje oscilira pri visokim frekvencijama. Takvo promjenljivo gibanje molekula vode ima za posljedicu zagrijavanje. Drugi važan mehanizam zagrijavanja mikrovalovima odnosi se na oscilatorno kretanje iona u hrani pod utjecajem oscilirajućeg električnog polja. Mikrovalovi, poput svjetlosti, su oblik elektromagnetskih vibracija. Prijenos topline ovisi o stupnju pobuđenosti molekula u mediju i frekvenciji polja kojem je taj medij izložen. Zagrijavanje mikrovalovima koristi elektromagnetske valove vrlo visoke frekvencije, najčešće 2450 MHz i 915 MHz. Zagrijavanje mikrovalovima zbog pasterizacije i sterilizacije ima prednost pred konvencionalnim termičkim postupcima zbog brzine kojom se proces ostvaruje.

Mikrovalno postrojenje se sastoji od jednog generatora (magnetrona), transformatora, ispravljača i uređaja za kontrolu prijenosa energije mikrovalova na proizvod. Snaga mikrovalova se prenosi na prehrambeni proizvod pomoću posebnog uređaja aplikatora različite izvedbe prilagođenog zahtjevima procesa (Lovrić, 2003).

3. MATERIJALI I METODE

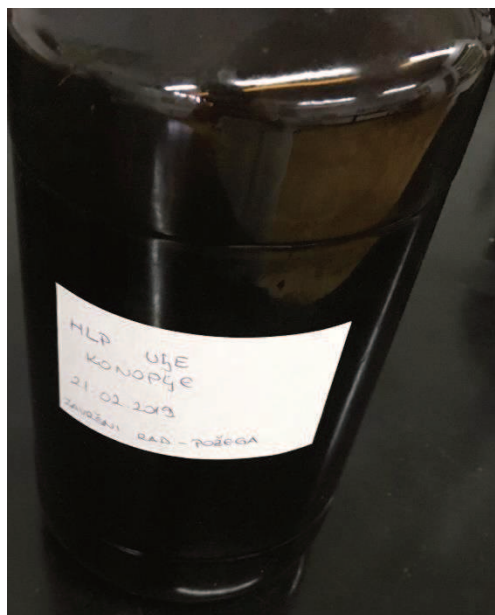
3.1. Zadatak

Zadatak ovog istraživanja bio je ispitati utjecaj mikrovalnog zagrijavanja i dodatka antioksidansa (prirodni, sintetski) na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja konoplje. Uzorcima ulja dodavani su različiti antioksidansi te su zagrijavani u mikrovalnoj pećnici pri različitim snagama i vremenu trajanja. Prvo su uzorci zagrijavani 10 minuta kod različitih snaga uređaja 180 W, 300 W i 450 W. Također uzorci su zagrijavani kod konstantne snage uređaja 300 W u različitom vremenu trajanja 10, 20, 30, 40 i 50 minuta. Istovremeno mjerila se temperatura ulja svakog uzorka nakon zagrijavanja, a rezultati ispitivanja tijekom mikrovalnog zagrijavanja prikazani su kao vrijednost peroksidnog broja.

3.2. Materijali i metode rada

3.2.1. Materijali

U istraživanju se koristilo hladno prešano konopljinu ulje dobiveno prešanjem sjemenki sorte *Finola* sa OPG-a Siladi. Prije samog ispitivanja oksidacijske stabilnosti konopljinog ulja, primjenom standardnih metoda, određeni su osnovni parametri kvalitete: peroksidni broj (Pbr), slobodne masne kiseline (SMK), udio vlage (vode) te udio netopljivih nečistoća. Utjecaj dodatka prirodnog antioksidansa na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja konoplje provedeno je sa ekstraktom ružmarina tip StabilEnhance*OSR (0,2%), ekstraktom kadulje (0,2%), sintetskim antioksidansom butil hidroksianisolom (BHA) (0,01%) te sinergistom limunskom kiselinom (0,01%).



Slika 2. Hladno prešano konoplino ulje (Izvor: autor)

StabilEnhance*OSR je ekstrakt ružmarina u formulaciji viskozne tekućine, dobiven od listova ružmarina koje ima botaničko ime *Romarinus officinalis* L, topljiv je u vodi i u ulju. Specifikacija ovog ekstrakta ružmarina: udjel karnosolne kiseline min. 5%, proizvođač Naturex, Francuska.



Slika 3. Ekstrakt ružmarina tip StabilEnhance*OSR (Izvor: autor)

Ekstrakt kadulje je proizveden na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu postupkom ekstrakcije s 65% etanolom tijekom 96 sati te naknadnim isparavanjem otapala iz ekstrakta.



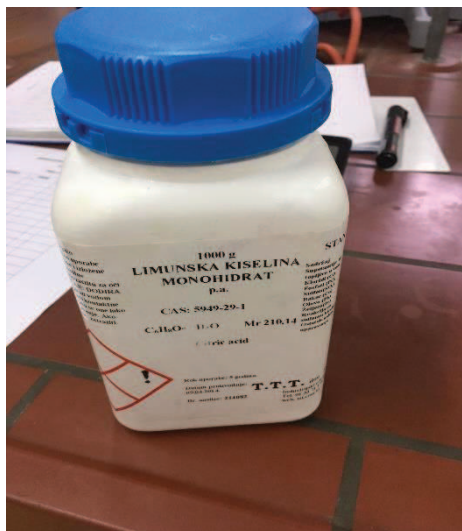
Slika 4. Ekstrakt kadulje (Izvor: autor)

Butil hidroksianisol (BHA) je sintetski antioksidans.



Slika 5. BHA

Limunska kiselina je bijela kristalna tvar u obliku praha, topljiva u vodi, proizvođač T.T.T. d.o.o., Hrvatska.



Slika 6. Limunska kiselina (Izvor: autor)

3.2.2. Metode rada

Na svježe proizvedenom hladno prešanom ulju konoplje određeni su osnovni parametri kvalitete: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vode i udio netopljivih nečistoća primjenom standardnih metoda.

3.2.2.1. Određivanje parametara kvalitete ulja

Određivanje peroksidnog broja (Pbr)

Peroksidni broj predstavlja indikator svježine odnosno užeglosti neke masti ili ulja. Čuvanjem masti ili ulja pod utjecajem perooksidansa (kisik iz zraka, toplina, svjetlost, tragovi metala) dolazi do vezanja kisika na dvostruke veze nezasićenih masnih kiselina, te na taj način nastaju peroksidi, odnosno hidroperoksidi. Ovi spojevi nastaju u prvoj fazi kvarenja masti tzv. indukcionom periodu, kada se još ne primjećuju organoleptičke promjene na mastima. U daljnjoj fazi kvarenja (period aktivne oksidacije) peroksidi tj. hidroperoksidi se razgrađuju i nastaju oksid i keto masne kiseline, aldehidi i ketoni i dr. koji su nosioci neugodnog mirisa užeglih masti i ulja. Standardna metoda određivanja Pbr (ISO 3960:2007) zasniva se na sposobnosti peroksida da oslobodi jod iz otopine kalij jodida, koji se zatim određuje titracijom s otopinom natrij tiosulfata. Peroksidni broj su mL 0,002 M otopine natrij tiosulfata potrebnog za redukciju one količine joda koju oslobodi 1 g masti ili ulja iz kalij jodida. Vrijednost peroksidnog broja (Pbr) izračunava se prema formuli:

$$P_{br} (\text{mmol O}_2/\text{kg}) = (V_1 - V_0) * 5/m$$

V_1 = volumen otopine natrij- tiosulfata ($c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$) utrošen za titraciju uzorka ulja (mL),

V_0 = volumen otopine natrij-tiosulfata ($c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$) utrošen za titraciju slijepe probe (mL),

m = masa uzorka ulja (g).

Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Masti i ulja osim masnih kiselina vezanih u triacilglicerole sadrže uvijek i određenu količinu slobodnih masnih kiselina. Udio slobodnih masnih kiselina u ulju ili masti ovisi o upotrijebljenoj sirovini, načinu dobivanja i uvjetima skladištenja, te se može izraziti kao:

- kiselinski broj,
- kiselinski stupanj ili
- postotak oleinske kiseline.

Sve navedene vrijednosti mogu se dobiti istim postupkom određivanja, pa se mogu preračunati jedna u drugu. Slobodne masne kiseline određene su standardnom metodom (ISO 660:1996), a izračunavaju se prema formuli:

$$\text{SMK (\% oleinske kiseline)} = V * c * M / 10 * m$$

V = utrošak otopine natrij hidroksida za titraciju uzorka (mL),

c = koncentracija otopine natrij hidroksida za titraciju ($c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$),

M = molekularna masa oleinske kiseline ($M = 282 \text{ g/mol}$),

m = masa uzorka ispitivanog ulja (g).

Određivanje vlage u ulju

Količina vlage (vode) i isparljivih (hlapljivih) tvari je važan pokazatelj kvalitete sirovih i jestivih biljnih ulja. Kod sirovih ulja prisustvo vlage se smatra „nečistoćom“ te je njenu količinu u ulju važno poznavati zbog ekonomskog interesa. Zbog prisustva vlage u ulju, pri određenim uvjetima može doći do hidrolitičkih promjena što rezultira porastom kiselosti ulja tj. povećava se udio slobodnih masnih kiselina čime se pogoršava kvaliteta ulja. Također, veća

količina vlage u ulju može dovesti do zamućenja ulja što dovodi do smanjenja estetske vrijednosti ulja.

Udio vlage određen je standardnom metodom (ISO 662:1992), a izračunava se prema formuli:

$$\% \text{ vlage i isparljivih tvari} = m_1 - m_2 / m_1 - m_0 * 100$$

gdje je:

m_0 - masa staklene posudice (g),

m_1 - masa staklene posudice i ulja (g),

m_2 - masa staklene posudice i uzorka nakon sušenja (g).

Određivanje netopljivih nečistoća u ulju

Prema standardu ISO 663:1992 netopljive nečistoće u biljnom ulju predstavljaju mehaničke nečistoće koje mogu biti mineralne tvari ili organski sastojci (dijelovi biljke uljarica). Također, mogu se naći u uljima i mastima razni ugljikohidrati, tvari s dušikom, smole, Ca-sapuni, oksidirane masne kiseline, laktoni masnih kiselina, hidroksi masne kiseline i njihovi gliceridi. Za ove spojeve karakteristično je da se ne otapaju u organskim otapalima kao što se otapaju trigliceridi (ulja i masti). Netopljive nečistoće su karakteristične za sirova biljna ulja i njihova količina je limitirana odgovarajućim standardima za određenu vrstu ulja. Udio netopljivih nečistoća u ulju dobre kvalitete je često niži od 0,03%. Količina netopljivih nečistoća, kao uvjet kvalitete ulja, limitirana je kod jestivih nerafiniranih i hladno prešanih ulja određenim Pravilnikom o jestivim uljima i mastima, NN 11/2019.

Udio netopljivih nečistoća u ulju se izražava kao % netopljive nečistoće, a izračunava se prema formuli:

$$\% \text{ netopljive nečistoće} = m_2 - m_1 / m_0 * 100$$

gdje je:

m_0 - masa uzorka (g),

m_1 - masa osušenog filter-lijevka (g),

m_2 - masa filter-lijevka s nečistoćama nakon sušenja (g).

3.2.2.2. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja

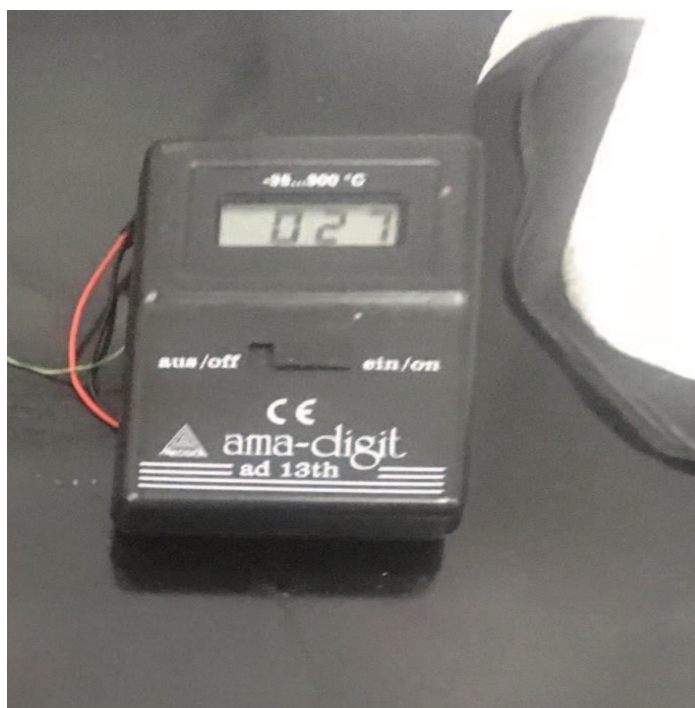
Priprema uzorka hladno prešanog ulja konoplje sa i bez dodatka antioksidansa za analizu utjecaja mikrovalnog zagrijavanja na oksidacijsku stabilnost provedena je tako da se u čaše izvaže određena količina antioksidansa, doda 50 g ulja te zagrijava do temperature 70°C koju treba miješati i održavati 30 minuta. Tako pripremljene uzorke staviti u mikrovalnu pećnicu kod snage uređaja 300 W. Kod ispitivanja utjecaja vremena mikrovalnog zagrijavanja uzorke ulja je potrebno vaditi svakih 10 minuta i odrediti vrijednost Pbr. Kod utjecaja snage uređaja (180 W, 300 W, 450 W) uzorci ulja idu u mikrovalnu pećnicu na tretiranje u trajanju 10 minuta. Za ispitivanje korištena je mikrovalna pećnica firme *Samsung Electronics T.D.S.*, a temperatura tretiranog ulja mjeri se digitalnim termometrom Elektro Digital- Thermometer (LLG-6900 165).



Slika 7. Mikrovalna pećnica (Izvor: autor)



Slika 8. Uzorci ulja u mikrovalnoj pećnici (Izvor: autor)



Slika 9. Digitalni termometar Elektro Digital- Thermometer (LLG-6900 165) (Izvor: autor)

4. REZULTATI

Tablica 2. Osnovni parametri kvalitete ispitivanog hladno prešanog ulja konoplje

| PARAMETAR KVALITETE | ULJE KONOPLJE |
|-------------------------------|---------------|
| Pbr (mmol O ₂ /kg) | 0,79 |
| SMK (% oleinske kiseline) | 2,51 |
| Voda (%) | 0,093 |
| NN (%) | 0,083 |

SMK- slobodne masne kiseline, izražene kao % oleinske kiseline,

Pbr- peroksidni broj, mmol O₂/kg,

NN- netopljive nečistoće (%).

Tablica 3. Utjecaj vremena i temperature mikrovalnog zagrijavanja, kod snage uređaja 300 W, na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja konoplje, sa i bez dodatka antioksidansa

| Uzorci | Antioksidans (%) | Vrijeme mikrovalnog zagrijavanja (min) | | | | | |
|---|---------------------|---|------|------|------|------|------|
| | | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | |
| Ulje konoplje (kontrolni uzorak) | - | T (°C) | 145 | 167 | 171 | 168 | 172 |
| | | Pbr | | | | | |
| | | (mmol O ₂ /kg) | 1,72 | 2,31 | 2,75 | 2,91 | 3,03 |
| BHA | 0,01% | T (°C) | 139 | 168 | 179 | 180 | 173 |
| | | Pbr | | | | | |
| | | (mmol O ₂ /kg) | 1,98 | 2,33 | 2,53 | 2,70 | 3,10 |
| Ekstrakt kadulje | 0,2% | T (°C) | 140 | 155 | 174 | 163 | 168 |
| | | Pbr | | | | | |
| | | (mmol O ₂ /kg) | 2,01 | 3,30 | 2,97 | 3,71 | 4,17 |
| Ekstrakt ružmarina (StabilEnhance OSR) | 0,2% | T (°C) | 133 | 164 | 171 | 172 | 173 |
| | | Pbr | | | | | |
| | | (mmol O ₂ /kg) | 1,47 | 1,62 | 1,54 | 1,47 | 1,39 |
| Ekstrakt ružmarina (StabilEnhance OSR) + limunska kiselina | 0,2% + 0,01% | T (°C) | 140 | 169 | 181 | 179 | 170 |
| | | Pbr | | | | | |
| | | (mmol O ₂ /kg) | 1,71 | 1,43 | 1,55 | 1,47 | 1,19 |

BHA – sintetski antioksidans butil hidroksianisol

Tablica 4. Utjecaj snage uređaja mikrovalnog zagrijavanja, kod 10 minuta tretiranja, na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja konoplje, sa i bez dodatka antioksidansa

| UZORCI | 180 W | | 300 W | | 450 W | |
|---|--------|------|--------|------|--------|------|
| | T (°C) | Pbr | T (°C) | Pbr | T (°C) | Pbr |
| Ulje bez dodatka antioksidansa | 30 | 1,40 | 138 | 1,94 | 190 | 1,40 |
| BHA (0,01%) | 90 | 1,23 | 128 | 1,89 | 175 | 1,90 |
| Ekstrakt kadulje (0,2%) | 105 | 1,35 | 131 | 212 | 174 | 1,92 |
| Ekstrakt ružmarina (StabilEnhance*OSR 0,2%) | 86 | 1,39 | 132 | 1,98 | 175 | 1,40 |
| Ekstrakt ružmarina (StabilEnhance*OSR 0,2%) + 0,01% limunska kiselina | 95 | 1,17 | 128 | 1,67 | 183 | 1,49 |

Pbr – peroksidni broj, mmol O₂/kg

5. RASPRAVA

Osnovni parametri kvalitete svježe proizvedenog hladno prešanog ulja konoplje peroksidni broj (Pbr), slobodne masne kiseline (SMK), udio vode i udio netopljivih nečistoća prikazani su u tablici 2. Izračunate vrijednosti ovih parametara ukazuju na to da je ulje dobre kvalitete jer su ispitivani parametri u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/2019), osim SMK koji je malo povećan.

U tablici 3 prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja vremena mikrovalnog zagrijavanja (10, 20, 30, 40, 50 minuta), kod konstantne snage uređaja 300 W, te dodatka antioksidansa (prirodni, sintetski) i sinergista na oksidacijsku stabilnost konopljinog ulja. Stupanj oksidacijskog kvarenja ulja tijekom provedbe testa prikazan je peroksidnim brojem (Pbr). Mikrovalnim zagrijavanjem ulja konoplje bez dodatka antioksidansa i sinergista (kontrolni uzorak) u navedenom vremenskom periodu zapažen je postepeni porast vrijednosti peroksidnog broja. Nakon 50 min zagrijavanja konopljinog ulja dobivena je vrijednost Pbr 3,03 mmol O₂/kg. Korištenjem sintetskog antioksidansa BHA (0,01%) i prirodnog antioksidansa ekstrakta kadulje (0,2%) nije se postigla stabilizacija ulja konoplje, nakon 50 min. mikrovalnog zagrijavanja Pbr je imao veću vrijednost u odnosu na kontrolni uzorak (ulje bez dodanog antioksidansa). Dodatkom prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina tip StabilEnhance OSR (0,2%) u ulje dovelo je do sniženja vrijednosti Pbr tijekom zagrijavanja mikrovalovima u vremenskom periodu 10-50 minuta, nakon 50 min tretiranja ulja Pbr ima vrijednost 1,39 mmol O₂/kg. Ovo sniženje Pbr u odnosu na kontrolni uzorak ulja pokazuje da ovaj antioksidans stabilizira ulje, štiti ulje konoplje od oksidacijskog kvarenja. Kombinacijom ekstrakta ružmarina (0,2%) i sinergista limunske kiseline (0,01%) dolazi do daljnjeg porasta stabilnosti ulja, nakon 50 min mikrovalnog zagrijavanja Pbr je 1,19 mmol O₂/kg. Ovdje se zapaža kako limunska kiselina sinergistički, pozitivno povećava otpornost ulja konoplje prema oksidacijskom kvarenju. Vidljivo je da ispitivani sinergist dodatno usporava oksidacijsko kvarenje ovog ulja u navedenoj koncentraciji.

Rezultati ispitivanja utjecaja snage uređaja (180 W, 300 W, 450 W) mikrovalne pećnice te dodatka antioksidansa (prirodni, sintetski) i sinergista na oksidacijsku stabilnost ulja konoplje vidljivi su u tablici 4. Mikrovalnim zagrijavanjem, kontrolnog uzorka ulja kod snage uređaja 180 W tijekom 10 minuta tretiranja dobivena je vrijednost peroksidnog broja 1,40 mmol O₂/kg. Povećanjem snage mikrovalne pećnice na 300 W i 450 W dolazi do povećanja temperature ulja što rezultira i porastom Pbr. Kod ovog ispitivanja primjenom snage uređaja 180 W dodatkom

kombinacije ekstrakta ružmarina i limunske kiseline ostvarena je bolja zaštita ulja konoplje od oksidacijskog kvarenja (Pbr je 1,17 mmol O₂/kg) u odnosu na primjenu drugih antioksidanasa. Mikrovalnim zagrijavanjem ulja konoplje kod snage uređaja 450 W vidljivo je da niti jedan ispitivani antioksidans nije usporio oksidacijsko kvarenje ulja. Razlog tome je taj što se mikrovalnim tretiranjem ulja kod 450 W u trajanju 10 min. postiže visoka temperatura ulja koja termički razgrađuje ispitivane antioksidanse te više nemaju funkciju zaštite ulja od oksidacijskog kvarenja.

6. ZAKLJUČCI

Na osnovu utjecaja mikrovalnog zagrijavanja i antioksidansa na održivost ulja konoplje sorte „Finola“ može se zaključiti sljedeće:

- Parametri mikrovalnog zagrijavanja (snaga uređaja, vrijeme tretiranja), dodatak antioksidansa i sinergista limunske kiseline utječu na održivost ili oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja konoplje.
- Porastom vremena tretiranja ulja mikrovalovima od 10 do 50 minuta, kod snage uređaja 300 W, postepeno se povećava temperatura i peroksidni broj ulja što ukazuje na oksidacijsko kvarenje.
- Porastom snage uređaja sa 180 W na 300 W i 450 W, kod 10 min mikrovalnog zagrijavanja, povećava se temperatura i peroksidni broj ulja.
- Prirodni antioksidans ekstrakt ružmarina tip StabilEnhance OSR, samostalno i u kombinaciji s limunskom kiselinom, povećavaju zaštitu ulja konoplje od oksidacijskog kvarenja.
- Ekstrakt kadulje i BHA nisu se pokazali efikasni u zaštiti ovog ulja od oksidacije.

7. LITERATURA

1. Backes, M. (2016) *Marihuana kao lijek*. Zagreb: Mozaik knjiga.
2. Butorac, J. (2009) *Predivo bilje*. Zagreb: Kugler d.o.o.
3. Chen, T., He, J., Zhang, J., Li, X., Zhang H., Hao, J., Li, L. (2012) *The isolation and identification of two compounds with predominant radical scavenging activity in hempseed (seed of Cannabis sativa L)*. Food chem., 134, 1030-1037.
4. Čorbo S. (2008) *Tehnologija ulja i masti*. Sarajevo: Poljoprivredno-prehrambeni fakultet Univerziteta u Sarajevu, Univerzitetski udžbenik.
5. Deuel, H.J. (1951) *The Lipids, vol. 1*. New York: Interscience Publishers Inc
6. Dimić, E., Turkulov J. (2000) *Kontrola kvalitete u tehnologiji jestivih ulja*. Novi sad: Tehnološki fakultet.
7. Gugušević-Đaković M. (1989) *Industrijska proizvodnja gotove hrane*. Beograd: Naučna knjiga.
8. Jevtić, S. (1986) *Posebno ratarstvo*. Beograd: Naučna knjiga.
9. Lelas, V. (2008) *Procesi pripreme hrane*. Zagreb: Golden marketing-Tehnička knjiga.
10. Lovrić, T. (2003) *Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva*. Zagreb: HINUS Miramarska.
11. Mandekić, V. (1946) *Konoplja i lan*. Zagreb: Napredni nakladni zavod.
12. Matosović, D. (2006) *Poznavanje prehrambene robe*. Zagreb: Profil International
13. Moslavac, T., Volmut K., Benčić Đ. (2009) *Oksidacijska stabilnost biljnih ulja s dodatkom antioksidansa*. Glasnik zaštite bilja.
14. Narodne novine (2012;2013) *Pravilnik o jestivim uljima i mastima*. Ministarstvo poljoprivrede.
15. Noller, K. (1972) *Kemija organskih spojeva*. Zagreb: Tehnička knjiga.
16. Oomah, B.D., Liang, L., Godfrey, D., Mazza, G. (1998) *Microwave heating of grapeseed: effect on oil quality*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46, 4017-4021.
17. Rac, M. (1964) *Ulja i masti*. Beograd: Privredni pregled.
18. Sacilik, K., Öztürk, R., Keskin, R. (2003) *Some Physical Properties of Hemp Seed*. Biosyst. Eng. 86, 191-198.
19. Schuster, W. (1993) *Olpflanzen in Europe*. DLG-Verlang, Frankfurt am Main.

20. Swern, D. (1972) Industrijski proizvodi ulja i masti po Bailey-u. Zagreb: Nakladni zavod znanje.
21. Šimundić, B. (2008) *Prehrambena roba, prehrana i zdravlje*. Opatija: Fakultet za turistički i hotelski menadžment.
22. Uredba (EZ) br. 1333/2008 Europskog parlamenta i vijeća od 16. prosinca 2008. o prehrambenim aditivima.

Mrežne stranice:

1. Nutri Oil, CBD I ORGANSKA KOZMETIKA. URL: <http://www.nutrioil1.com/> (2019-08-25).

POPIS SLIKA, TABLICA I KRATICA

POPIS SLIKA

Slika 1. Plod konoplje: 1. sa perikarpom, 2. bez perikarpa

Slika 2. Hladno prešano konopljinolje

Slika 3. Ekstrakt ružmarina tip StabilEnhance*OSR

Slika 4. Ekstrakt kadulje

Slika 5. BHA

Slika 6. Limunska kiselina

Slika 7. Mikrovalna pećnica

Slika 8. Uzorci ulja u mikrovalnoj pećnici

Slika 9. Digitalni termometar Elektro-Digital-Thermometar (LL6-6900 165)

POPIS TABLICA

Tablica 1. Sadržaj tvari u sjemenu konoplje i u konopljinim pogačama

Tablica 2. Osnovni parametri kvalitete ispitivanog hladno prešanog ulja konoplje

Tablica 3. Utjecaj vremena i temperature mikrovalnog zagrijavanja, kod snage uređaja 300 W, na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja konoplje, sa i bez dodatka antioksidansa

Tablica 4. Utjecaj snage mikrovalnog zagrijavanja, kod 10 minuta tretiranja, na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja konoplje, sa i bez dodatka antioksidansa

POPIS KRATICA

THC- tetrahidrokanabinol

β – beta

EPA- eikosapentaenska kiselina

DHA- dokosaheksaenska kiselina

SMK- slobodne masne kiseline

NDCA- nordihidrograharentna kiselina

PG- propilgalat

OG- oktilgalat

DG- dodecilgalat

EG- etil-galat

BHA- butil hidroksianisol

KI- kalij jodid

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - natrijtiosulfat

NaOH - natrijev hidroksid

NN- netopljive nečistoće

Ca- kalcij

Pbr- peroksidni broj

NN- narodne novine

POPIS FORMULA

$\text{Pbr} (\text{mmol O}_2/\text{kg}) = (V_1 - V_0) \cdot 5 / m$

$\text{SMK} (\% \text{ oleinske kiseline}) = V \cdot c \cdot M / 10 \cdot m$

$\% \text{ vlage i isparljivih tvari} = (m_1 - m_2) / (m_1 - m_0) \cdot 100$

$\% \text{ netopljive nečistoće} = (m_2 - m_1) / m_0 \cdot 100$

IZJAVA O AUTORASKOM RADU

Ja, **Lana Kelnerić**, pod punom moralnom, materijalnom, kaznenom odgovornošću, izjavljujem da sam isključivi autor završnog rada pod naslovom **Utjecaj mikrovalnog zagrijavanja i antioksidansa na oksidacijsku stabilnost ulja konoplje sorte *Finola*** te da u navedenom radu nisu na nedozvoljen način korišteni dijelovi tuđih radova.

U Požegi, 03.09.2019.

Lana Kelnerić